

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-074612

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. H01F 1/34
C01G 49/00
C04B 35/38

(21)Application number : 08-248552 (71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 30.08.1996 (72)Inventor : FUJIMURA YOSHIKAZU
MURAI KENICHI

(54) HIGH-PERMEABILITY OXIDE MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxide magnetic material composed of Mn-Zn ferrite, inexpensive and having a high permeability, by using as main components a specified quantity of Fe₂O₃, MnO and ZnO, and as sub-components a specified quantity of P₂O₅ and V₂O₅.

SOLUTION: 0.3-1.5wt.% of P₂O₅ and 0.05 or less wt.% (not including O) of V₂O₅ as sub-components are added to Mn-Zn ferrite composed of 52-53mol% of F₈203, 24-28mol% of MnO and 19-24mol% of ZnO. The thus obtained powder is fired at a temperature of 1150-1300° C, and an oxide magnetic material that has a uniform crystal particle size, a large average crystal particle size and a high permeability, is thereby obtained. This facilitates particle growth and unifies crystal particle size, which enables firing at low temperature and firing at a temperature lower than a temperature at which Zn is volatilized. Therefore, it is possible to eliminate characteristic variation among products even if the products has a large specific surface area and small size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-74612

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/34			H 0 1 F 1/34	B
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	B
C 0 4 B 35/38			C 0 4 B 35/38	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-248552	(71) 出願人	000134257 株式会社トーキン 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月30日	(72) 発明者	藤村 美一 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内
		(72) 発明者	村井 健一 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内

(54) 【発明の名称】 高透磁率酸化物磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 安価な高透磁率酸化物磁性材料を提供すること。

【解決手段】 主成分を、 Fe_2O_3 が52～53mol%、 MnO が24～28mol%、 ZnO が19～24mol%とし、副成分として、0.3～1.5wt%の P_2O_5 及び0.05wt%以下(0を含まず)の V_2O_5 を含有させる。

は、高周波数で支配的な渦電流損失を低減することか必

須である。そのため、高抵抗の粒界層を形成するSiO₂

2、CaO等の微量添加物を添加するのが一般的であ

る。

【0010】しかしながら、SiO₂は、異常粒の発生

を促進する因子であることより、高抵抗化と組織制御を

同時に実現不可能としている。又、CaOは、昇温過程

における緻密化及び粒成長を著しく阻害するため、所定

のμを得るために焼成温度を高くし、結晶粒径を大きく

する必要がある。その結果、亜鉛の揮発を生じる焼成

温度で焼成せざるを得ない。さらに、CaOは、P₂O₅

と反応して第三相を形成するため、粒界層に対するCa

Oの固溶量が低下し、粒界層の電気抵抗の低下を招いて

いる。

【0011】又、フエライトは、含有する不純物組成に

その特性が大きく依存する。さらに、高μを達成する

ためには、不純物の少ない高純度の原料を使用する必要

がある。一般に、市販されている安価な原料中には、P

O₂、SiO₂、PbO、Cr₂O₃等の不純物が多量に

含有する。特に、P₂O₅は、0.03wt%程度以下含

有するが、これが著しい異常粒成長を引き起こし、磁気

特性が劣化する。そのため、従来は、これらの安価な酸

化鉄原料を用いて、高μを有するMn-Znフエライ

トを得ることはできなかった。従って、高価な高純度の

酸化鉄原料を使用する必要があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の技術

的な課題は、上記の欠点を解消し、安価で、高透磁率で

あるMn-Znフエライトからなる酸化物磁性材料を提

供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々の検討

を行なった結果、52～53mol%のFe₂O₃、24～

28mol%のMnO、19～24mol%のZnOか

らなるMn-Znフエライトに、副成分として、0.3

～1.5wt%のP₂O₅及び0.05wt%以下(0を含

まず)のV₂O₅を含有するように添加した粉末を、11

50～1300℃の温度で焼成することにより、結晶粒

径が均一で、その平均結晶粒径が大きく、高透磁率であ

る酸化物磁性材料が得られることを見出した。

【0014】即ち、本発明は、主成分として、52～5

3mol%のFe₂O₃、24～28mol%のMnO、

19～24mol%のZnOからなり、副成分として、

0.3～1.5wt%のP₂O₅及び0.05wt%以下

(0を含まず)のV₂O₅を含有することを特徴とする高

透磁率酸化物磁性材料である。

【0015】本発明によれば、従来法より粒成長が促進

され、かつ結晶粒径が均一となるため、低温での焼成が

可能となり、亜鉛が揮発する温度より低温で焼成するこ

とが可能となる。よって、比表面積の大きな小型の製品

【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分として、52～53mol%のF

e₂O₃、24～28mol%のMnO、19～24mo

l%のZnOからなり、副成分として、0.3～1.5w

t%のP₂O₅及び0.05wt%以下(0を含まず)の

V₂O₅を含有することを特徴とする高透磁率酸化物磁性

材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高透磁率酸化物磁

性材料に関し、特に、スピン型Mn-Znフエライ

トに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、技術革新が著しく、電子機器にお

いても、小型化、高性能化が進んでいる。それに伴い、

これらの電子機器に用いられるMn-Znフエライ

トにおいても、より高透磁率で、低損失なものが要求されて

いる。

【0003】一般に、高い初透磁率(μ_i)を有するM

n-Znフエライトの主成分は、Fe₂O₃が52～53

mol%、MnOが24～28mol%、残部ZnO付

近の組成とされており、現在、市販されているものも、

ほぼこの範囲である。

【0004】高μを達成するためには、上記のような

組成を吟味して、最適な組成を選択することのみなら

ず、結晶粒径を比較的大きくし、均一にすることが必要

である。このためには、焼成温度を高くすることが最も

有効である。

【0005】通常のMn-Znフエライトは、混合、板

焼、解砕、造粒、成形、焼成の工程を経て製造される。

この中で結晶粒径を制御するためには、解砕後の粉末粒

径、及び焼成条件、特に、焼成温度を適切な条件に設定

することが不可欠である。解砕後の粉末粒径に関して

は、光散乱法による累積50%粒径で、0.5～2.0μ

m程度、そして、焼成温度については、1300～14

50℃の範囲で行われているのが通例である。

【0006】しかし、焼成温度をあまり高くしすぎる

と、種々の弊害が発生することが知られている。

【0007】まず、第一点として、異常粒の発生が著げ

られる。異常粒が発生すると、結晶粒径分布が幅広くな

るのみならず、結晶粒内にホウが取り残される。又、本

来、粒界層の構成成分となる微量添加物も、粒界層の切

断等により、結晶粒内に取り残される。その結果、結晶

粒内が不浄となり、磁壁のなめらかな移動を阻害し、μ

iの低下、及び損失の増大を招くことになる。

【0008】第二点としては、亜鉛の揮発が著げられ

る。亜鉛が揮発すると、表面層と内部層で組成差が生

じ、これにより、内部応力が発生し、先と同様、μiの

低下、損失の増大を招くことになる。

【0009】又、μiの周波数特性を良好とするために

50

でも、優れた特性が得られ、製品間の特性ばらつきを解消でき、低コストで優れた材料を得ることが可能となる。

【0016】加えて、焼成体の組織は、従来法での組織に比べ、粒内ボア数が少なくなっている。その結果、磁壁の移動が滑らかとなり、高 μ_i 、低損失を得るのに有利となっている。又、粒界層に V_2O_5 及び P_2O_5 が高濃度に析出することにより、粒界層の高比抵抗化が実現され、渦電流損失の低減が図れ、 μ_i の周波数特性が良好となる。

【0017】更に、従来、ある程度(0.03wt%程度以下)の P_2O_5 を含有しているため、著しい異常粒成長が発生し、使用することができなかった安価な原料でも、更に P_2O_5 を添加して、多量(0.3~1.5wt%)の P_2O_5 を含有させることによって使用が可能となる。

【0018】ここで、本発明における P_2O_5 の添加による粒成長の促進、及び粒内ボア数の減少、高比抵抗の粒界層の形成のメカニズムについては、詳細は不明であるが、本来、0.2wt%程度以下の P_2O_5 は、著しく粒成長を促進させ、異常粒成長を引き起こすが、さらに P_2O_5 を添加して0.3~1.5wt%の範囲の P_2O_5 を含有させることによって、 P_2O_5 は、1100℃以上では液相で存在することから、固相焼結より液相焼結が支配的となり、より低温で緻密化及び粒成長が完了し、異常粒成長が抑制されたものと思われる。

【0019】ここで、本発明において、主成分組成の範囲を Fe_2O_3 が52~53mol%、 MnO が24~28mol%、 ZnO が19~24mol%としたのは、 Fe_2O_3 が52mol%未満、 MnO が28mol%を越えると、十分な μ_i が得られず、 Fe_2O_3 が53mol%を越え、 MnO が24mol%未満であると、キュリー温度が低く、実用的でないためである。

【0020】又、本発明において、 P_2O_5 を0.3~1.5wt%としたのは、0.3wt%未満であると、異常粒成長が著しく、1.5wt%を越えると、焼成体の変形等が著しいためである。

【0021】又、 V_2O_5 を0.05wt%以下(0を含まず)としたのは、この範囲を越えた場合、著しく結晶粒径が不均一となり、磁気特性が劣化するからである。

【0022】亜鉛の揮発量に関しては、焼成時の焼成温度と酸素分圧の関係により決定され、焼成温度が一定であれば、酸素分圧が高いほど揮発量は少ないことが知られている。よって、酸素分圧を高くすることにより、亜鉛の揮発量を抑え、結晶粒径を大きくすることができるが、分圧を高くし過ぎると、十分な密度が得られないだけでなく、 μ_i が低くなることから、酸素分圧との関係で1300℃程度が望ましい上限の焼成温度である。

【0023】

【発明の実施の形態】酸化鉄原料を、 MnO 及び ZnO の原料粉末と共に、所定の組成となるように、ボールミルで混合する。得られた混合粉末を大気中で仮焼する。更に、この仮焼粉末に P_2O_5 及び V_2O_5 を添加し、ボールミルにて粉碎する。得られた粉末にバインダーを添加し、スプレー造粒を行う。その後、所定のトロイダル形状に成形し、所定の条件で焼成する。

【0024】

10 【実施例】以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0025】(実施例1)一般に販売されている高純度の酸化鉄原料を用いて、52.5mol% Fe_2O_3 -25mol% MnO -22.5mol% ZnO の組成となるように、 MnO 及び ZnO の原料粉末と共に、ボールミルで混合し、この混合粉末を大気中1000℃で仮焼した。更に、この仮焼粉末に P_2O_5 を0.1~2.0wt%及び V_2O_5 を0.04wt%含有するように添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒径を1.0 μm とした。得られた粉末にポリビニルアルコール(PVA)をバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0026】その後、2ton/cm²の圧力で外径25mm、内径15mm、高さ5mmのトロイダル形状(形状A)及び外径10mm、内径6mm、高さ1mmのトロイダル形状(形状B)に成形し、1200℃の温度で1% O_2 -99% N_2 雰囲気中2時間保持し、焼成した。

【0027】(比較例)高純度の Fe_2O_3 、 MnO 及び ZnO 原料を用いて、ボールミルで混合し、52.5mol% Fe_2O_3 -25mol% MnO -22.5mol% ZnO の混合粉末を得た。この混合粉末を大気中1000℃で仮焼した。更に、この粉末に0.03wt%の SiO_2 、0.01wt%の CaO を添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒径を1.0 μm とした。得られた粉末にPVAをバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0028】その後、2ton/cm²の圧力で外径25mm、内径15mm、高さ5mmのトロイダル形状(形状A)、及び外径10mm、内径6mm、高さ1mmのトロイダル形状(形状B)に成形し、1400℃の温度で1% O_2 -99% N_2 雰囲気中2時間保持し、焼成した。

【0029】表1に、実施例1と比較例で得られた焼成体の磁気特性、画像解析装置で切片長から求めた平均結晶粒径、及び比抵抗を示した。なお、 μ_i 、 $\tan \delta / \mu_i$ は、10kHz-室温での値を示した。

【0030】

【表1】

試料名	PaO量 (wt%)	平均結晶粒徑 (μm)	μi ($\times 10^{-6}$)	比抵抗 (Ωcm)	例					
1	1A	3000	90	5.7	0.1	22	28	1.0	1.5	2.0
	1B	2500	95	5.0						
	2A	9000	15	17.8						
	2B	8000	14	19.7						
2	3A	10000	13	25.9	1.0	29	10000	9500	10000	10000
	3B	9500	14	22.3						
	4A	10000	12	35.8						
	4B	10000	13	30.0						
3	5A	6500	43	41.2	2.0	25	5500	5500	8000	4000
	5B	5500	45	40.0						
	10A	8000	38	12.3						
	10B	4000	52	11.8						

【0031】表1より、比較例（試料名10A、10B）と比べ、 P_2O_5 量が0.3～1.5wt%の範囲の本発明（試料名2A、2B、3A、3B、4A、4B）で優れた磁気特性を示していることがわかる。つまり、比抵抗が高く、損失係数である $\tan\delta/\mu\text{i}$ 及び μi が著しく改善していることがわかる。

【0032】又、比較例では、比表面積の大きいB形状で磁気特性が劣化しているが、本発明では、比表面積の大小（試料の大小）によらず、優れた磁気特性を示している。

【0033】図1に、本発明（試料名3A）の試料と比較例（試料名10A）の試料の μi の周波数特性を示す。図1より、比較例に比べ、本発明において、 μi が高く、かつ μi の周波数特性が高周波数まで伸びていることがわかる。

【0034】（実施例2）一般に販売されている高純度の酸化鉄原料を用いて、52.5mol% Fe_2O_3 -2

5mol%MnO-22.5mol%ZnOの組成となるように、MnO及びZnOの原料粉末と共に、ボールミルで混合し、この混合粉末を大気中1000℃で煅焼した。更に、この煅焼粉末に P_2O_5 を1.0wt%及び V_2O_5 を0.005～0.1wt%含有するように添加し、ボールミルにて80時間粉砕し、平均粉末粒徑を1.0 μm とした。得られた粉末にPVAをバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0035】その後、この造粒粉末を実施例1と同様にして、成形、焼成した。

【0036】表2に、実施例2で得られた焼成体の磁気特性、画像解析装置で切片長から求めた平均結晶粒徑、及び比抵抗を示した。また、比較例の値も併せて示した。なお、 μi 、 $\tan\delta/\mu\text{i}$ は、10kHz-室温での値を示した。

【0037】

【表2】

試料名		V ₂ O ₅ 量 (wt%)	平均結晶粒径 (μm)	μi	tanδ/μi (×10 ⁻⁸)	比抵抗 (Ωcm)
実施例2	11A	0.005	27	9000	13	15.7
	11B			9500	14	15.0
	12A	0.01	28	9000	15	17.5
	12B			9000	14	19.6
	13A	0.03	29	10000	13	23.6
	13B			9500	14	21.8
	14A	0.05	29	10000	12	30.5
	14B			10000	13	30.1
	15A	0.1	27	6500	43	38.2
	15B			5500	45	39.0
比較例	10A	—	18	8000	38	12.3
	10B			4000	52	11.8

【0038】表2より、比較例（試料名10A、10B）と比べ、V₂O₅量が0.05wt%以下の範囲の本発明（試料名11A、11B、12A、12B、13A、13B、14A、14B）で優れた磁気特性を示していることがわかる。又、本発明では、比表面積の大小（試料の大小）によらず、優れた磁気特性を示している。

【0039】（実施例3）一般に販売されている高純度の酸化鉄原料を用いて、51.6～53.4mol%Fe₂O₃、23.1～29.0mol%MnO、残部ZnOの組成となるよう、MnO及びZnOの原料粉末と共に、ボールミルで混合し、この混合粉末を大気中1000℃で仮焼した。更に、この仮焼粉末にP₂O₅を1.0wt

%、V₂O₅を0.04wt%含有するように添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒径を1.0 μ mとした。得られた粉末にPVAをバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0040】その後、この造粒粉末を実施例1と同様にして、成形、焼成した。

30 【0041】表3に、実施例3で得られた焼成体の磁気特性及び比抵抗を示す。また、比較例の値も併せて示した。なお、 μ i、 $\tan\delta/\mu$ iは、10kHz-室温での値を示した。

【0042】

【表3】

試料名	主成分組成(mol%)			μ i	$\tan \delta / \mu$ i ($\times 10^{-3}$)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	Fe_2O_3	MnO	ZnO			
21A	51.6	24.9	23.5	7000	28	15.7
21B					29	15.0
22A	52.1	25.0	22.9	9000	15	17.5
22B					14	19.6
23A	52.4	25.1	22.5	10000	13	23.6
23B					14	21.8
24A	52.9	25.2	21.9	10000	12	20.5
24B					13	20.1
25A	53.4	25.1	21.5	6500	43	16.2
25B					45	19.0
26A	52.5	23.1	24.4	7500	38	18.7
26B					36	19.2
27A	52.4	29.0	18.6	7000	29	22.5
27B					31	21.6
10A	52.5	25.0	22.5	8000	38	12.3
10B					52	11.8

【0043】表3より、Fe、O₂量が52〜53mol%、MnOが24〜28mol%、残部ZnOの範囲の本発明（試料名22A、22B、23A、23B、24A、24B）で優れた磁気特性を示していることがわかる。又、本発明では、比表面積の大小によらず、優れた磁気特性を示している。

【0044】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、安価

で、高透磁率である酸化物磁性材料が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明（試料名3A）と比較例（試料名10A）の初透磁率 μ iの周波数特性を示す図。

【符号の説明】

1 本発明（試料名3A）

2 比較例（試料名10A）

【図1】



